

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-206335

(43)Date of publication of application : 22.07.2003

(51)Int.CI.

C08G 61/00
C08L 65/00
C08L101/12
C09K 11/06
G02F 1/13357
H05B 33/14
H05B 33/22

(21)Application number : 2002-007167

(22)Date of filing : 16.01.2002

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(72)Inventor : SUZUKI TOMOYUKI

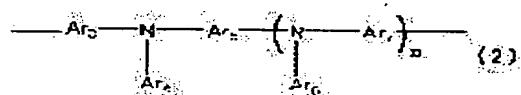
DOI HIDEJI
NOGUCHI MASANOBU

(54) COPOLYMER AND POLYMERIC LIGHT-EMITTING DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a copolymer having aromatic amine recurring units and having a high fluorescent intensity, and to provide a high-performance polymer LED using the copolymer.

SOLUTION: The copolymer includes the recurring units represented by formulas (1) and (2) and has a number average molecular weight in terms of polystyrene of 103–108, wherein Ar1 and Ar2 are each an arylene group or a divalent heterocyclic group; and R1 and R2 are each independently a hydrogen atom, an alkyl group and the like, and wherein Ar3, Ar5 and Ar7 are each an arylene group or a divalent heterocyclic group; Ar4 and Ar6 are each independently an aryl group or a monovalent heterocyclic group; and n is an integer of 0–3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

特開2003-206335
(P2003-206335A)
(43)公開日 平成15年7月22日(2003.7.22)

(51) Int. C.I.⁷ 識別記号 F 1 テーマコード* (参考)
 C 0 8 G 61/00 C 0 8 G 61/00 2H091
 C 0 8 L 65/00 C 0 8 L 65/00 3K007
 101/12 101/12 4J002
 C 0 9 K 11/06 6 8 0 C 0 9 K 11/06 6 8 0 4J032
 6 9 0 6 9 0
 審査請求 未請求 請求項の数 1 3 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-7167 (P2002-7167)	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成14年1月16日 (2002. 1. 16)	(72) 発明者	鈴木 智之 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(72) 発明者	土居 秀二 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外2名)

(54) 【発明の名称】共重合体およびそれを用いた高分子発光素子

(57) 【要約】

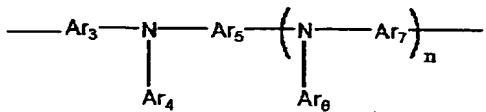
【課題】芳香族アミン繰り返し単位を有し、強い蛍光強度を有する共重合体と、該共重合体を用いて、高性能の高分子LEDを提供する。

【解決手段】 下記式(1)および式(2)で示される繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が 10^3 ～ 10^8 である共重合体。



• • • • (1)

[ここで、 Ar_1 および Ar_2 は、アリーレン基または2価の複素環基である。 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基等を示す。]

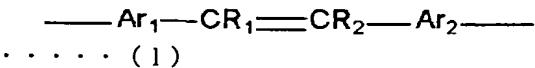


..... (2)

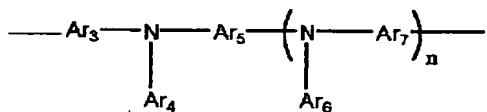
[ここで、 Ar_3 、 Ar_5 および Ar_7 は、アリーレン基または2価の複素環基である。 Ar_4 および Ar_6 は、それぞれ独立にアリール基または1価の複素環基である。]

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)および式(2)で示される繰り返し単位をそれぞれ1種類以上含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が10³～10⁸であることを特徴とする共重合体。



[ここで、Ar₁およびAr₂は、それぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基である。R₁およびR₂は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基またはシアノ基を示す。]



. . . . (2)

[ここで、Ar₃、Ar₅およびAr₇は、それぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基である。Ar₄およびAr₆は、それぞれ独立にアリール基または1価の複素環基である。nは0～3の整数を示す。]

【請求項2】請求項1記載の共重合体において、式(1)および式(2)で示される繰り返し単位の合計が該共重合体が有する全繰り返し単位の50モル%以上であり、式(1)で示される繰り返し単位の合計が、式(1)および式(2)で示される繰り返し単位の合計に対して、10～90モル%であることを特徴とする請求項1記載の共重合体。

【請求項3】ポリスチレン換算の数平均分子量が10³～10⁸であり、固体状態で蛍光を有する高分子化合物と、請求項1または2記載の共重合体とからなることを特徴とする高分子組成物。

【請求項4】少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する高分子発光素子であって、該発光層が請求項1または2記載の共重合体または請求項3記載の高分子組成物を含むことを特徴とする高分子発光素子。

【請求項5】少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して導電性高分子を含む層を設けたことを特徴とする請求項4記載の高分子発光素子。

【請求項6】少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けたことを特徴とする請求項4記載の高分子発光素子。

【請求項7】陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送層を設けたことを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項8】陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送層を設けたことを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項9】陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送層を、陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送層を設けたことを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項10】請求項4～9のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とする面状光源。

10 【請求項11】請求項4～9のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするセグメント表示装置。

【請求項12】請求項4～9のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするドットマトリックス表示装置。

【請求項13】請求項4～9のいずれかに記載の高分子発光素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

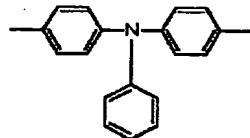
【発明の詳細な説明】

20 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、共重合体、高分子組成物および高分子発光素子（以下、高分子LEDといふことがある。）に関する。に関する。

【0002】

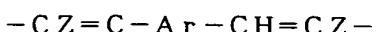
【従来の技術】高分子化合物を用いた電子材料は、電子素子用として、種々検討されている。例えば、主鎖に芳香族アミン構造を有する繰り返し単位（芳香族アミン繰り返し単位；以下にその一例を示す）



30

を有する共重合体は、高分子の発光材料（高分子蛍光体）として塗布法により発光素子における発光層等を形成できることから種々検討されている。

40 【0003】芳香族アミン繰り返し単位を有する共重合体としては、例えばWO99/54385号公開明細書に、芳香族アミン繰り返し単位と置換または未置換のフルオレン-2,7-ジイル基からなる繰り返し単位とを有する共重合体が開示されている。また、WO97/09394号公開明細書には、芳香族アミン繰り返し単位と



（Zはアルキル基等を示す。Arはアリーレン基等を示す。）で示される繰り返し単位とを有する共重合体が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記共重合体を高分子蛍光体として用いる場合、その蛍光強度

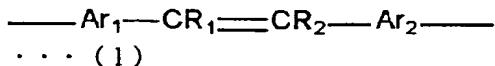
が未だ不十分であった。本発明の目的は、芳香族アミン繰り返し単位を有し、強い蛍光強度を有する共重合体と、該共重合体を用いて、高性能の高分子LEDを提供することにある。

〔0005〕

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記式(1)で示されるスチルベンジイル基からなる繰り返し単位と、下記式(2)で示される芳香族アミン繰り返し単位とを有する共重合体が、強い蛍光強度を持つことを見出し、本発明に至った。

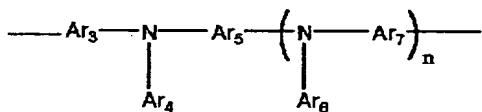
【0006】即ち本発明は、下記式(1)および式

(2) で示される繰り返し単位をそれぞれ1種類以上含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が 10^3 ～ 10^8 である共重合体に係るものである。



「ここで、Ar」

レン基または2価の複素環基である。R₁およびR₂は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基またはシアノ基を示す。)

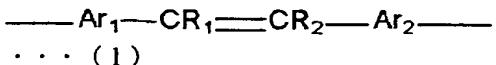


..... (2)

[ここで、 Ar_3 、 Ar_5 および Ar_7 は、それぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基である。 Ar_4 および Ar_6 は、それぞれ独立にアリール基または1価の複素環基である。 n は0～3の整数を示す。]

[0007]

【発明の実施の形態】本発明の共重合体は下記式（1）で示される繰り返し単位を含む。



ここで、 A_{r_1} および A_{r_2} は、それぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基である。 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基またはシアノ基を示す。

【0008】上記式(1)で示される繰り返し単位にお

ける A_{r_1} および A_{r_2} において、アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子 2 個を除いた残りの原子団である。ここに芳香族炭化水素には縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環 2 個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものが含まれる。アリーレン基は、炭素数は通常 6 ~ 60 であり、具体的には、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基などが挙げられる。なおアリーレン基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。

【0009】2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は、通常4～60であり、フランジイル基、チエニレン基、フルオレンジイル基、ピリジンジイル基、キノリンジイル基、キノキサリンジイル基などが例示される。なお2価の複素環基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

【0010】上記式(1)で示される繰り返し単位における A_{r_1} 、 A_{r_2} はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、フェニルエテニル基、アルキルフェニルエテニル基、アルコキシフェニルエテニル基等の置換基を有していてもよい。これらの置換基の中ではアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルキルアミノ基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリール基がさらに好ましく、アルキル基、アルコキシ基が最も好ましい。

【0011】 Ar_1 、 Ar_2 が置換基を有する場合、それらの置換基について具体的に述べる。アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基

40 プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ベンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ベンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【0012】アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ

基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、イソアミルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ベンチルオキシ基、イソアミルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

【0013】アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ベンチルチオ基、イソアミルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ベンチルチオ基、イソアミルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

【0014】アルキルシリル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～60程度であり、具体的には、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、i-プロピルシリル基、ブチルシリル基、i-ブチルシリル基、t-ブチルシリル基、ベンチルシリル基、イソアミルシリル基、ヘキシルシリル基、シクロヘキシルシリル基、ヘプチルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、ノニルシリル基、デシルシリル基、3,7-ジメチルオクチルシリル基、ラウリルシリル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ベンチルジメチルシリル基、イソアミルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシル-ジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3,7-ジメチルオクチル-ジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ、ベンチルシリル基、イソアミルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、デシルシリル基、3,7-ジメチルオクチルシリル基、ベンチルジメチルシリル基、イソアミルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシル-ジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3,7-ジメチルオクチル-ジメチルシリル基が好ましい。

【0015】アルキルアミノ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、モノアルキルアミノ基でもジアル

キルアミノ基でもよく、炭素数は通常1～40程度であり、具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、i-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、イソアミルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-

10 ミノ基などが挙げられ、ベンチルアミノ基、イソアミルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基が好ましい。

【0016】アリール基は、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェニル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル基（C₁～C₁₂は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。）、C₁～C₁₂アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例

示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル基が好ましい。ここにアリール基とは、芳香族炭化水素から、水素原子1個を除いた原子団をいう。

【0017】アリールオキシ基は、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェノキシ基、C₁～C₁₂アルコキシフェノキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェノキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェノキシ基が好ましい。

【0018】アリールシリル基は、炭素数は通常6～60程度であり、フェニルシリル基、 C_1 ～ C_{12} アルコキシフェニルシリル基、 C_1 ～ C_{12} アルキルフェニルシリル基、1-ナフチルシリル基、2-ナフチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などが例示され、 C_1 ～ C_{12} アルコキシフェニルシリル基、 C_1 ～ C_{12} アルキルフェニルシリル基が好ましい。

【0019】アリールアミノ基は、炭素数は通常6～60程度であり、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、C₁～C₁₂アルコキシフェニルアミノ基、ジ(C₁～C₁₂アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C₁～C₁₂アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基などが例示され、C₁～C₁₂アルキルフェニルアミノ基、ジ(C₁～C₁₂アルキルフェニル)アミノ基が好ましい。

【0020】アリールアルキル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル-C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキル基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルキル基、2-ナフチル-C₁～C₁₂アルキル基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂

C_{12} アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

【0021】アリールアルコキシ基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

【0022】アリールアルキルシリル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基が好ましい。

【0023】アリールアルキルアミノ基としては、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基などが例示され、などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基が好ましい。

【0024】アリールアルケニル基としては、炭素数は通常8～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基が好ましい。

【0025】アリールアルキニル基としては、炭素数は通常8～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$

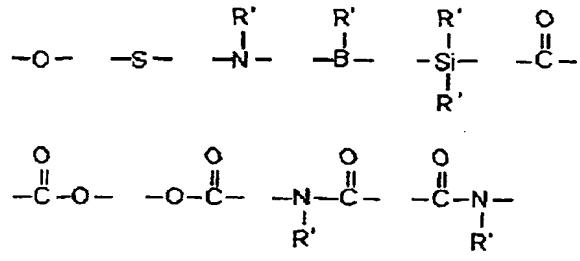
アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基が好ましい。

【0026】1価の複素環基としては、炭素数は通常4～60程度であり、具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。ここに1価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいう。

【0027】 A_{r1} 、 A_{r2} が置換基を有し、該置換基がアルキル鎖を含む場合は、該アルキル鎖は、ヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。

【0028】ここに、ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

【0029】ヘテロ原子を含む基としては、例えば、以下の基が挙げられる。



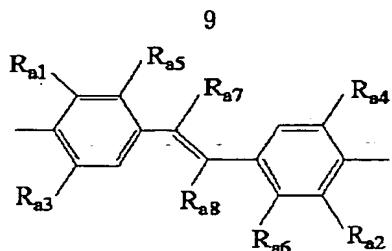
【0030】ここで、 R' としては、例えば、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数4～60の1価の複素環基が挙げられる。

【0031】上記式(1)で示される繰り返し単位の R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基またはシアノ基を示す。中でも、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、1価の複素環基、シアノ基が好ましく、水素原子、アルキル基、アリール基がさらに好ましい。

【0032】 R_1 および R_2 の具体的な例については、 A_{r1} および A_{r2} の置換基と同様の例が例示される。

【0033】 R_1 、 R_2 がアルキル鎖を含む場合は、該アルキル鎖は、ヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。ヘテロ原子を含む基としては A_{r1} および A_{r2} の置換基の場合と同様の基が例示される。

【0034】上記式(1)で示される繰り返し単位として具体的には下記式(A)で示される基が例示される。

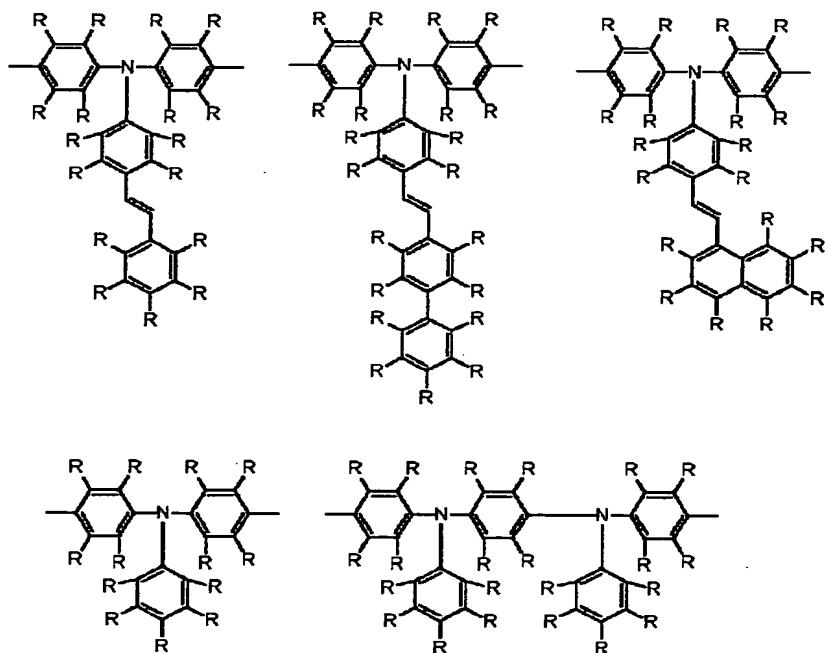


---- (A)

上記式 (A) における R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 、 R_{a4} 、 R_{a5} および R_{a6} は、それぞれ独立に、前述の Ar_1 および Ar_2 の置換基と同様の基であり、 R_{a7} および R_{a8} は、それぞれ独立に、前述の R_1 、 R_2 と同様の基である。 R_{a1} ～ R_{a8} のうち、少なくとも 1 つは水素原子以外であることが好ましく、少なくとも 2 つは水素原子以外であることがより好ましく、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 、 R_{a4} 、 R_{a7} 、 R_{a8} のうちの少なくとも 2 つが水素原子以外であることがさらに好ましく、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a7} 、 R_{a8} のうちの少なくとも 2 つが水素原子以外であることがさらに好ましく、 R_{a1} 、 R_{a2} が水素原子以外であることが最も好ましい。

【0035】上記式 (A) における R_{a7} および R_{a8} は、シスの関係にあってもよいし、トランスの関係にあってもよい。

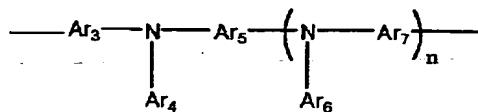
【0036】本発明の共重合体は、上記式 (1) の繰り返し単位に加え、下記式 (2) の繰り返し単位を有す



上図中の R としてはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基などがあげられる。

【0039】本発明の共重合体は、数平均分子量がポリスチレン換算で 10^3 ～ 10^8 である。本発明の共重合体が有する繰り返し単位の合計数は、繰り返し構造やその割合によっても変わる。成膜性の点から一般には繰り返

る。



..... (2)

ここで、 Ar_3 、 Ar_5 、および Ar_7 は、それぞれ独立にアリーレン基または 2 倍の複素環基である。また、 Ar_4 および Ar_6 は、それぞれ独立にアリール基または 1 倍の複素環基である。 n は 0～3 の整数を示す。 n が 2 以上の場合、複数ある Ar_6 および Ar_7 は同一でも異なっていてもよい。

【0037】上記式 (2) で示される繰り返し単位における Ar_3 、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 および Ar_7 は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、フェニルエテニル基、アルキルフェニルエテニル基、アルコキシフェニルエテニル基等の置換基を有していてもよい。

【0038】上記式 (2) で示される繰り返し単位の具体例としては、下図のものが挙げられる。

し構造の合計数が、好ましくは 20～10000、さらに好ましくは 30～10000、特に好ましくは 50～5000 である。

【0040】また、本発明の共重合体の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていてもよい。主鎖の共役構造と連続した共役結

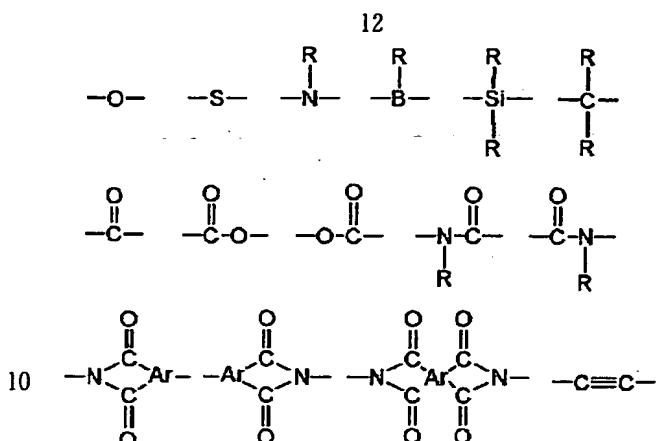
合を有しているものが好ましく、例えば、炭素-炭素結合を介してアリール基または複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

【0041】また、該共重合体は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子化合物を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

【0042】また、式(1)で示される繰り返し単位が、式(1)および式(2)で示される繰り返し単位の合計に対して10~90モル%であることが好ましく、40~90モル%がより好ましく、50~90モル%がさらに好ましく、60~80モル%がより好ましく、70~80モル%が最も好ましい。

【0043】なお、本発明の共重合体は、蛍光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、式(1)または式(2)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。該共重合体において、式(1)、および式(2)で示される繰り返し単位の合計が該共重合体が有する全繰り返し単位の50モル%以上であることが好ましく、60モル%以上がより好ましく、70モル%以上がさらに好ましく、80モル%がなお好ましく、90モル%以上が特に好ましく実質的に100モル%であることが、最も好ましい。

【0044】また、式(1)または式(2)で示される繰り返し単位や他の繰り返し単位が、非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。結合構造としては、以下に示すもの、以下に示すものとビニレン基を組み合わせたもの、および以下に示すもののうち2つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、Rは水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~60のアリール基および炭素数4~60の複素環基からなる群から選ばれる基であり、Arは炭素数6~60個の炭化水素基を示す



【0045】本発明の共重合体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、n-ブチルベンゼンなどが例示される。共重合体および組成物の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

20 【0046】また、本発明の共重合体を高分子LEDの高分子蛍光体として使用する場合、薄膜からの発光を利用して本発明の共重合体は、固体状態で蛍光を有するものが好適に用いられる。

【0047】本発明の共重合体を高分子LEDの高分子蛍光体として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましく、また合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

30 【0048】本発明の共重合体の合成法としては、例えば該当するモノマーからSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)触媒により重合する方法、FeCl₃等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。これらのうち、Suzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)触媒により重合する方法が、反応制御が容易であり、好ましく、Ni(0)触媒により重合する方法が最も好ましい。

40 【0049】なお、本発明の共重合体は、発光材料として用いることができるだけでなく、有機半導体材料、光学材料、あるいはドーピングにより導電性材料として用いることもできる。

【0050】次に本発明の高分子組成物について説明する。本発明の高分子組成物は、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が10³~10⁸である高分子化合物と、前記本発明の共重合体とからなる。該高分子化合物は、溶媒への溶解性、蛍光強度、寿命や輝

度などの素子にした時の特性などを向上させるものであれば何でもよく、具体的には、特開2001-247861号、特開2001-507511号、特開2001-504533号、特開2001-278958号、特開2001-261796号、特開2001-2226469号、特許第3161058などに記載の高分子化合物があげられるがこれらには限定されない。高分子化合物の種類としてはポリフルオレン系化合物、ポリフルオレン系共重合体、ポリアリーレン系化合物、ポリアリーレン系共重合体、ポリアリーレンビニレン系化合物、ポリアリーレンビニレン系共重合体、ポリスチルベン系化合物、ポリスチルベン系共重合体、ポリスチルベンビニレン系化合物、ポリスチルベンビニレン系共重合体、ポリビリジンジイル系化合物、ポリビリジンジイル系共重合体、アルコキシポリチオフェン系化合物、アルコキシポリチオフェン系共重合体などがあげられるがこれらには限定されない。これらの中で、ポリフルオレン系共重合体、ポリアリーレン系共重合体、ポリアリーレンビニレン系共重合体、ポリスチルベン系共重合体、ポリスチルベンビニレン共重合体が好ましい。混合の割合は、溶媒への溶解性、蛍光強度、寿命や輝度などの素子にした時の特性などを向上させるような割合ならば何でもよいが、本発明の共重合体の割合が高分子組成物全体に対して、40～95重量%の範囲が好ましく、50～80重量%の範囲がより好ましく、65～75重量%の範囲がさらに最も好ましい。

【0051】次に、本発明の高分子LEDについて説明する。本発明の高分子LEDは、少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する高分子発光素子であって、該発光層が本発明の共重合体または高分子組成物を含むことを特徴とする。

【0052】また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。また本発明の高分子LEDとしては、少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して導電性高分子を含む層を設けた高分子発光素子、少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子発光素子も含まれる。

【0053】例えば、具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極/発光層/陰極
- b) 陽極/正孔輸送層/発光層/陰極
- c) 陽極/発光層/電子輸送層/陰極
- d) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極

(ここで、/は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてよい。

【0054】また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、10 素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層(正孔注入層、電子注入層)と一般に呼ばれることがある。

【0055】さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファー層を挿入してもよい。

【0056】積層する層の順番や数、および各層の厚さについて、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いる20 ことができる。

【0057】本発明において、電荷注入層(電子注入層、正孔注入層)を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0058】例えば、具体的には、以下のe)～p)の構造が挙げられる。

- e) 陽極/電荷注入層/発光層/陰極
- f) 陽極/発光層/電荷注入層/陰極
- g) 陽極/電荷注入層/発光層/電荷注入層/陰極
- h) 陽極/電荷注入層/正孔輸送層/発光層/陰極
- i) 陽極/正孔輸送層/発光層/電荷注入層/陰極
- j) 陽極/電荷注入層/正孔輸送層/発光層/電荷注入層/陰極
- k) 陽極/電荷注入層/発光層/電子輸送層/陰極
- l) 陽極/発光層/電子輸送層/電荷注入層/陰極
- m) 陽極/電荷注入層/発光層/電子輸送層/電荷注入層/陰極
- n) 陽極/電荷注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極
- o) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電荷注入層/陰極
- p) 陽極/電荷注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電荷注入層/陰極

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ボテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

【0059】上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 S/cm 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 S/cm 以下がさらに好ましい。

【0060】通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドープする。

【0061】ドープするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脑スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

【0062】電荷注入層の膜厚としては、例えば 1 nm ～ 100 nm であり、 2 nm ～ 50 nm が好ましい。

【0063】電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリビロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

【0064】膜厚 2 nm 以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0065】具体的には、例えば、以下のq)～ab)の構造が挙げられる。

- q) 陽極/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/発光層/陰極
- r) 陽極/発光層/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/陰極
- s) 陽極/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/発光層/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/陰極
- t) 陽極/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/正孔輸送層/発光層/陰極
- u) 陽極/正孔輸送層/発光層/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/陰極
- v) 陽極/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/正孔輸送層/発光層/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/陰極
- w) 陽極/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/発光層/電子輸送層/陰極
- x) 陽極/発光層/電子輸送層/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/陰極

層/陰極

- y) 陽極/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/発光層/電子輸送層/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/陰極
- z) 陽極/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極
- aa) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/陰極
- ab) 陽極/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/陰極

10 高分子LED作成の際に、これらの有機溶媒可溶性の高分子化合物を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでもよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピンドル法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、20 インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0066】発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば 1 nm から $1 \mu\text{m}$ であり、好ましくは 2 nm ～ 500 nm であり、さらに好ましくは 5 nm ～ 200 nm である。

【0067】本発明の高分子LEDにおいては、発光層に上記共重合体および組成物以外に発光材料を混合してもよい。また、本発明の高分子LEDにおいては、上記共重合体および組成物以外の発光材料を含む発光層が、上記共重合体および組成物を含む発光層と積層されていてもよい。

【0068】該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロベンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。

【0069】具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0070】本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ビラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン

誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

【0071】具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0072】これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0073】ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【0074】ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)第89巻、1359頁(1989年)、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【0075】ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【0076】正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0077】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート

等のエステル系溶媒が例示される。

【0078】溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0079】混合する高分子バインダーとしては、電荷10輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【0080】正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともビンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm～500nmであり、さらに好ましくは5nm～200nmである。

【0081】本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

【0082】具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0083】これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニリル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0084】電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは溶融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または溶融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または溶融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

【0085】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および/または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0086】溶液または溶融状態からの成膜方法としては、スピンドルコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0087】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチラクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

【0088】電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともビンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm～500nmであり、さらに好ましくは5nm～200nmである。

【0089】本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0090】本発明において、陽極側が透明または半透明であることが好ましいが、該陽極の材料としては、導

電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド(ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NEESAなど)や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

【0091】陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10nmから10μmであり、好ましくは20nm～1μmであり、さらに好ましくは50nm～500nmである。

【0092】また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2nm以下の層を設けてもよい。

【0093】本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タンクステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

【0094】陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10nmから10μmであり、好ましくは20nm～1μmであり、さらに好ましくは50nm～500nmである。

【0095】陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2nm以下の層を設けてもよく、陰極作製後、該高分子LEDを保護す

る保護層を装着していてもよい。該高分子LEDを長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および／または保護カバーを装着することが好ましい。

【0096】該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

【0097】本発明の高分子LEDは、面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置、液晶表示装置のバックライトに用いることができる。本発明の高分子LEDを用いて面状の発光を得るために、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るために、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にOn/OFFできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子化合物を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFTなどと組み合わせてアクティブ駆動してもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

【0098】さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

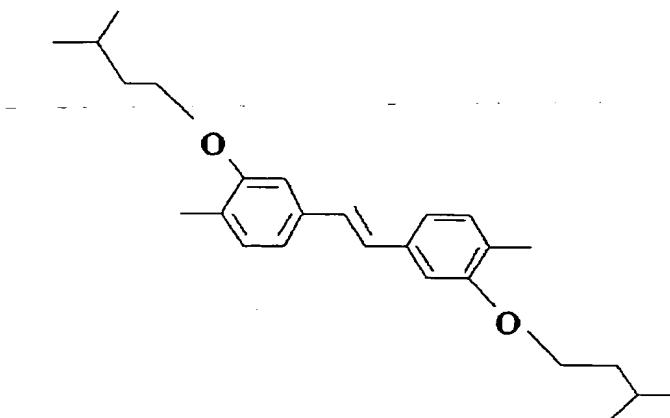
【0099】また、本発明の共重合体および高分子組成物は、レーザー用色素、有機太陽電池用材料、有機トランジスタ用の有機半導体、導電性薄膜用材料、電子素子用材料として用いることもできる。

【実施例】以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

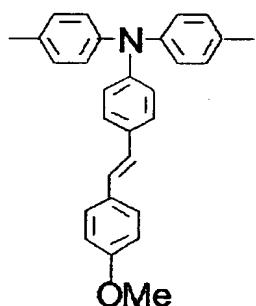
【0101】ここで、ポリスチレン換算の数平均分子量は、クロロホルムを溶媒として、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー (GPC: HLC-8220GP C、東ソー製もしくはSCL-10A、島津製作所製) により求めた。

20 <共重合体1の合成> 4, 4'-ジプロモ-3, 3'-(3-メチルブトキシ)スチルベン (1. 34 g、2. 6 mmol)、4, 4'-ジプロモ-{4'-(4-メキシフェニル)エテニル}トリフェニルアミン (0. 60 g、1. 12 mmol) および2, 2'-ビピリジル (1. 38 g、8. 84 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン100mLに溶解した後、窒素でバーリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) {Ni(COD)₂} (2. 5 g、9. 09 mmol) 加え、60℃まで昇温し、攪拌しながら3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25℃)まで冷却し、25%アンモニア水20mL/メタノール150mL/イオン交換水50mL混合溶液中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン100mLに溶解させた。ろ過後、ろ液をシリカアルミナカラム(シリカ量10g、アルミナ量20g)を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール250mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた共重合体1の収量は0. 90 gであった。モノマーの仕込み比より、共重合体1において、式(3)と式(4)の繰り返し単位の比は、70:30である。

30 40



..... (3)



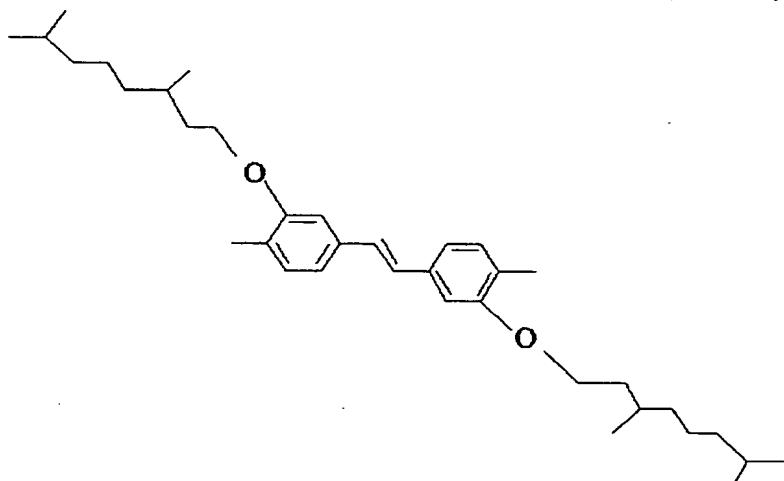
..... (4)

共重合体1のポリスチレン換算の平均分子量は、 $M_n = 1.4 \times 10^5$ 、 $M_w = 3.3 \times 10^5$ であった。共重合体1は、トルエン、クロロホルムなどの溶媒に易溶であった。

【0103】実施例2

<共重合体2の合成> 4, 4'-ジブロモ-3, 3'-(3, 7-ジメチルオクチル)スチルベン (1.37 g, 2.11 mmol)、4, 4'-ジブロモ-

* {4'-(4-tert-butylphenyl)エテニル}トリフェニルアミン (0.50 g, 0.891 mmol) および2, 2'-ビビリジル (1.10 g, 7.04 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 80 mL に溶解した後、窒素でバーリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル (0) {Ni(COD)₂} (2.0 g, 7.27 mmol) 加え、60°Cまで昇温し、3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25°C)まで冷却し、25%アンモニア水 20 mL / メタノール 100 mL / イオン交換水 50 mL 混合溶液中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥した。その後、トルエン 100 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラム(アルミナ量 20 g)に通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール 250 mL に滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた共重合体2の収量は 0.75 g であった。モノマーの仕込み比より、共重合体2において、式(5)と式(6)の繰り返し単位の比は、70:30である。



..... (5)

共重合体3のポリスチレン換算の平均分子量は、 $M_n = 4.8 \times 10^4$ 、 $M_w = 8.3 \times 10^4$ であった。共重合体3は、クロロホルムには室温で溶解させることができるので、トルエンには室温では難溶であり、50℃で30分間攪拌したところ溶解した。実施例2と比較例1より、本発明の共重合体は、有機溶媒への溶解性に優れることがわかる。

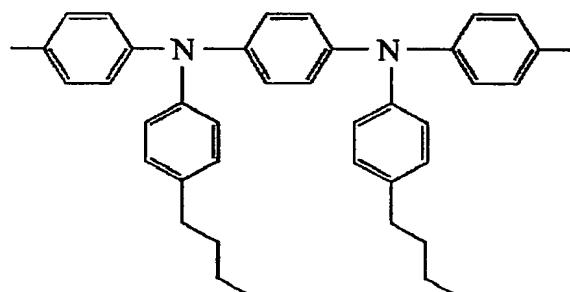
【0105】実施例3

<共重合体4の合成> 4, 4'-ジブロモ-3, 3'-(3-メチルブトキシ)スチルベン (499mg 、 0.978mmol)、4, 4'-ジブロモ-{4'-(4-t-ブチルフェニル)エテニル}トリフェニルアミン (129mg 、 0.281mmol)、N, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N, N'-(ビス-4-n-ブチルフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン (96mg 、 0.141mmol)および2, 2'-ビ

10 ピリジル (547mg 、 3.52mmol)を脱水したテトラヒドロフラン 40mL に溶解した後、窒素でバーリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル

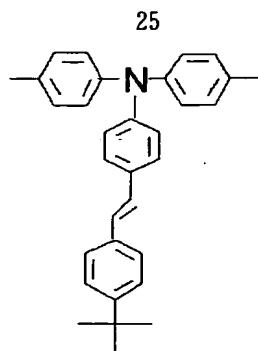
20 ($0\text{ }\{Ni(COD)_2\}$) (973mg 、 3.54mmol)加え、 60°C まで昇温し、3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約 25°C)まで冷却し、 25% アンモニア水 10mL /メタノール 120mL /イオン交換水 50mL 混合溶液中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン 30mL に溶解させた。その後、 1N 塩酸 30mL を加えて1時間攪拌し、水層の除去して有機層に 4% アンモニア水 30mL を加え、1時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール 200mL に滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン 30mL に溶解させた。その後、アルミナカラム(アルミナ量 20g)を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール 250mL に滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた共重合体4の収量は 199mg であった。モノマーの仕込み比より、共重合体4において、式(7)と式(6)の繰り返し単位の比は、 $70:30$ である。

30 25%アンモニア水 10mL /メタノール 120mL /イオン交換水 50mL 混合溶液中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン 30mL に溶解させた。その後、 1N 塩酸 30mL を加えて1時間攪拌し、水層の除去して有機層に 4% アンモニア水 30mL を加え、1時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール 200mL に滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン 30mL に溶解させた。その後、アルミナカラム(アルミナ量 20g)を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール 250mL に滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた共重合体4の収量は 196mg であった。モノマーの仕込み比より、共重合体4において、式(3)、式(8)と式(6)の繰り返し単位の比は、 $70:10:20$ である。



..... (8)

50 共重合体4のポリスチレン換算の平均分子量は、 $M_n =$

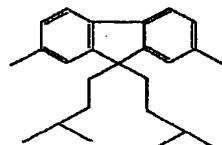


..... (6)

共重合体2のポリスチレン換算の平均分子量は、 $M_n = 7.9 \times 10^4$ 、 $M_w = 1.5 \times 10^5$ であった。共重合体2は、トルエン、クロロホルムなどの溶媒に易溶であった。

【0104】比較例1

<共重合体3の合成> 2, 7-ジブロモ-9, 9-ジイソペンチルフルオレン (500mg 、 1.08mmol)、4, 4'-ジブロモ-{4'-(4-t-ブチルフェニル)エテニル}トリフェニルアミン (259mg 、 0.462mmol)および2, 2'-ビピリジル (553mg 、 3.54mmol)を脱水したテトラヒドロフラン 40mL に溶解した後、窒素でバーリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル ($0\text{ }\{Ni(COD)_2\}$) (973mg 、 3.54mmol)加え、 60°C まで昇温し、3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約 25°C)まで冷却し、 25% アンモニア水 10mL /メタノール 120mL /イオン交換水 50mL 混合溶液中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン 30mL に溶解させた。その後、 1N 塩酸 30mL を加えて1時間攪拌し、水層の除去して有機層に 4% アンモニア水 30mL を加え、1時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール 200mL に滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン 30mL に溶解させた。その後、アルミナカラム(アルミナ量 20g)を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール 250mL に滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた共重合体3の収量は 199mg であった。モノマーの仕込み比より、共重合体3において、式(7)と式(6)の繰り返し単位の比は、 $70:30$ である。



..... (7)

1. 0×10^5 、 $M_w = 1.8 \times 10^5$ であった。共重合体4は、トルエン、クロロホルムなどの溶媒に易溶であった。

【0106】比較例2

＜高分子化合物1の合成＞4, 4'-ジブロモ-{4'-(4-t-ブチルフェニル)エテニル}トリフェニルアミン(2.1g、3.7mmol)および2, 2'-ビビリジル(1.38g、8.83mmol)を脱水したテトラヒドロフランmLに溶解した後、窒素でバーリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) {Ni(COD)₂} (2.5g、9.1mmol)加え、60℃まで昇温し、6時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25℃)まで冷却し、25%アンモニア水25mL/メタノール100mL/イオン交換水100mL混合溶液中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥した。その後、クロロホルム100gに溶解させてからろ過を行い、回収したクロロホルム溶液をメタノールに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた高分子化合物1の収量は0.5gであった。高分子化合物1は式(6)のみからなるホモポリマーである。高分子化合物1のポリスチレン換算の平均分子量は、 $M_n = 1.3 \times 10^4$ 、 $M_w = 1.7 \times 10^4$ であった。高分子化合物1は、トルエン、クロロホルムなどの溶媒に易溶であった。

【0107】比較例3

＜高分子化合物2の合成＞4, 4'-ジブロモ-3, 3'-(3, 7-ジメチルオクチル)スチルベン(70.50mg、1.08mmol)および2, 2'-ビビリジル(504.9mg、3.23mmol)を脱水したテトラヒドロフラン40mLに溶解した後、窒素でバーリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) {Ni(COD)₂} (1.0g、3.6mmol)加え、60℃まで昇温し、3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25℃)まで冷却した後、反応生成物を溶媒に溶解させて後処理しようとしたところ、トルエン、クロロホルム、テトラヒドロフランのいずれの溶媒においても50℃に加熱して攪拌しても溶解しなかった。50℃高分子化合物2は式(5)のみからなるホモポリマーである。高分子化合物2は溶媒

に溶解しないため、ポリスチレン換算の平均分子量を測定することができなかった。

【0108】実施例5

＜蛍光特性の評価＞共重合体1の0.4wt%クロロホルム溶液を石英上にスピンコートして高重合体1の薄膜を作製した。この薄膜の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルとを、それぞれ紫外可視吸収分光光度計(日立製作所UV3500)および蛍光分光光度計(日立製作所850)を用いて測定した。蛍光強度の算出には、

10 350nmで励起した時の蛍光スペクトルを用いた。横軸に波数をとってプロットした蛍光スペクトルの面積を、350nmでの吸光度で割ることにより蛍光強度の相対値を求めた。また、共重合体2~4および高分子化合物1に関しても、同様の方法で薄膜の蛍光スペクトルを測定した。

【0109】共重合体1~4および高分子化合物1の蛍光強度の相対値を下表に示す。

【0110】

【表1】

		蛍光強度の相対値
実施例1	共重合体1	5.06
実施例2	共重合体2	3.49
比較例1	共重合体3	0.85
実施例3	共重合体4	3.89
比較例2	高分子化合物1	0.42

30 【0111】実施例2と比較例2および比較例3から、式(1)で示される繰り返し単位と式(2)で示される繰り返し単位とからなる共重合体が、溶解性を向上させると同時に蛍光強度を強くするという点で、それぞれの単独重合体よりも好ましいことがわかる。

【0112】

【発明の効果】本発明の共重合体は、蛍光強度が強いという特徴を有する。したがって、本発明の共重合体を用いた高分子LEDは、液晶ディスプレイのバックライトまたは照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。また、本発明の共重合体は、レーザー用色素、有機太陽電池用材料、有機トランジスタ用の有機半導体、導電性薄膜用材料、電子素子用材料として用いることもできる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G 02 F 1/13357
H 05 B 33/14
33/22

識別記号

F 1

テーマコード(参考)

G 02 F 1/13357
H 05 B 33/14
33/22

B
B

D

(72) 発明者 野口 公信

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内F ターム(参考) 2H091 FA44Z FB02 FB12 FC01
FD06 LA18
3K007 AB02 DB03
4J002 CE001 CE002 CM022 GP00
GQ02 GQ05
4J032 BA02 BA08 BA12 BB06 BC02
CA03 CB04 CB12 CC01 CD02
CE03 CG01 CG03